

TRISAZO COMPOUND AND DYEING PROCESS USING SAME

Publication number: JP63199269
Publication date: 1988-08-17
Inventor: MATSUNAGA RYOZO; SOTOKOSHI TERUHITO
Applicant: NIPPON KAYAKU KK
Classification:
- international: C09B62/09; C09B62/02; (IPC1-7): C09B62/09; C09B62/25; C09B62/33; C09B62/513; D06P1/38
- european: C09B62/09
Application number: JP19870029523 19870213
Priority number(s): JP19870029523 19870213

[Report a data error here](#)

Abstract of JP63199269

NEW MATERIAL:The compound expressed by formula I (X1-X3 are CH₃, OCH₃, OC₂H₅, Cl, COOH, etc.; X4 and X5 are OCH₃, OC₂H₅, -NHCOCH₃ or CH₃; X6 is CH₃, C₂H₅ or phenyl; X7 and X8 are SO₃H COOH, CH₃, Cl, NO₂ or H; R is group of formula II, III, etc.) as free acid. **EXAMPLE:**The compound of formula IV. **USE:**A dye for dyeing a cellulosic fiber in deep blue color having excellent fastness to chlorine water and combined action of sweat and sun light. **PREPARATION:**A compound of formula V is diazotized and coupled with a compound of formula VI in acidic state and the reaction product is hydrolyzed. Separately, a compound of formula VII is diazotized and coupled with a compound of formula VIII and the product is diazotized. The hydrolysis product is coupled with the diazotization product and the product is made to react with a compound of formula R-Cl, etc.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-199269

⑬ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)8月17日

C 09 B 62/09
62/25
62/33
62/513
D 06 P 1/38

7921-4H
7921-4H
7921-4H
7921-4H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全16頁)

⑮ 発明の名称 トリスアゾ化合物及びそれを用いる染色法

⑯ 特 願 昭62-29523

⑰ 出 願 昭62(1987)2月13日

⑱ 発 明 者 松 永 良 三 東京都北区志茂3-38-9

⑲ 発 明 者 外 越 照 仁 埼玉県与野市上落合1039

⑳ 出 願 人 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 竹田 和彦

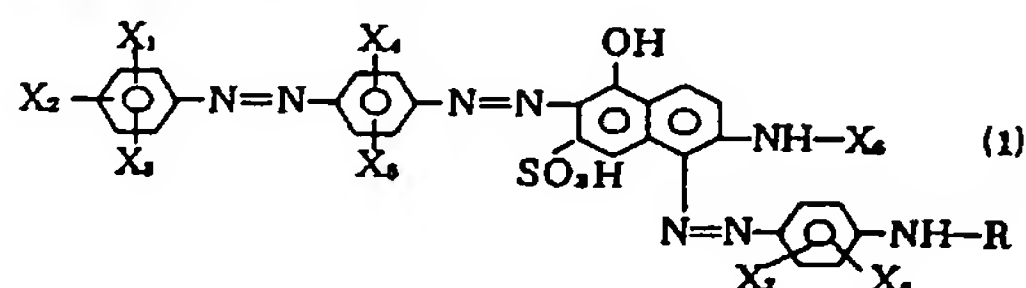
明 細 書

1. 発明の名称

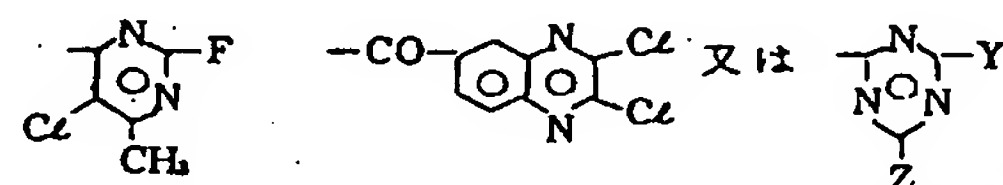
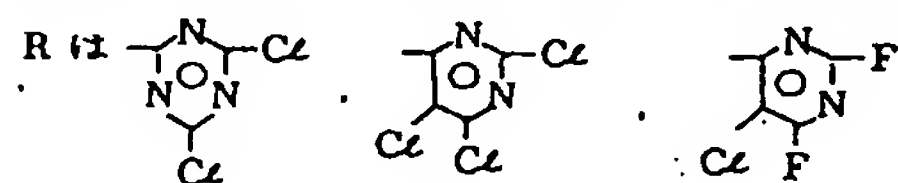
トリスアゾ化合物及びそれを用いる染色法

2. 特許請求の範囲

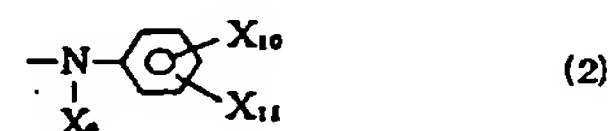
1. 遊離酸の形で式(1)



(式(1)において X_1, X_2 及び X_3 は各々独立に $-H, -CH_3, -OCH_3, -OC_2H_5, -Cl, -COOH, -OH, -SO_3H, -NO_2, -NHCOCH_3, -NHCONH_2, -SO_2CH_3$ 又は $-SO_2CH_2CH_2OH$ を、 X_4 及び X_5 は各々独立に $-OCH_3, -OC_2H_5, -NHCOCH_3$ 又は $-CH_3$ を、 X_6 は $-CH_3, -C_2H_5$ 又は $-\text{C}_6\text{H}_5$ を、 X_7 及び X_8 は各々独立に $-SO_3H, -COOH, -CH_3, -Cl, -NO_2$ 又は $-H$ を



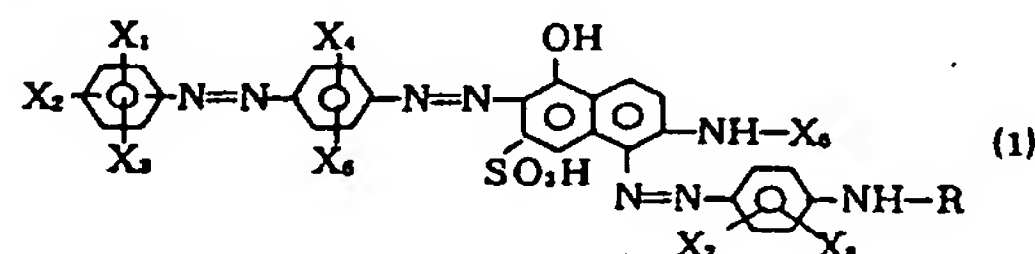
(Z は $-F$ 又は $-Cl$ を、 Y は低級アルキル置換アミノ基、低級アルカノール置換アミノ基、 $-NHCH_2CH_2SO_3H, -NHCH_2COOH, -NH_2, -OCH_3$ 又は式(2)



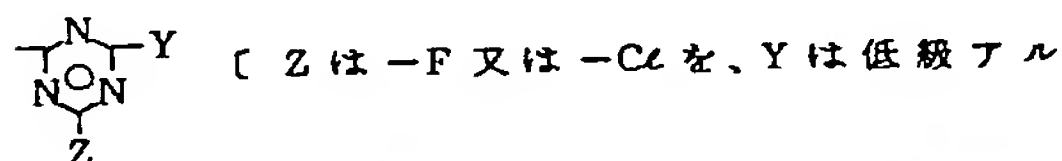
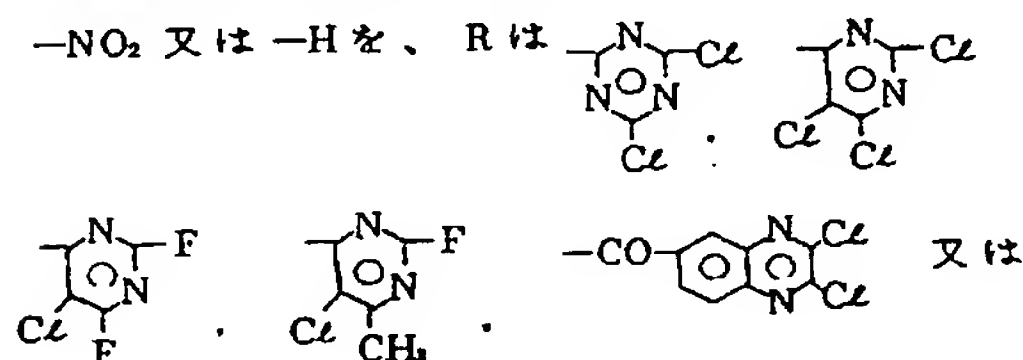
(式(2)において X_9 は $-H, -CH_3$ 又は $-C_2H_5$ を、 X_{10} 及び X_{11} は各々独立に $-H, -OH, -SO_3H, -CH_3, -COOH, -Cl, -CN$ 又は $-SO_2CH_2CH_2OSO_3H$ をそれぞれを表す) をそれぞれ表す。) をそ

で表されるトリスアゾ化合物

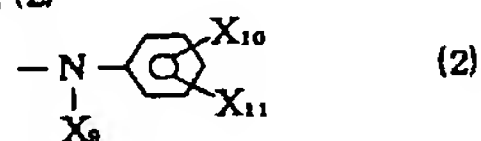
2. 遊離酸の形で式(1)



〔式(1)において X_1 , X_2 及び X_3 は各々独立に $-H$, $-CH_3$, $-OCH_3$, $-OC_2H_5$, $-Cl$, $-COOH$, $-OH$, $-SO_3H$, $-NO_2$, $-NHCOCH_3$, $-NHCONH_2$, $-SO_2NH_2$, $-SO_2CH_3$ 又は $-SO_2CH_2CH_2OH$ を、 X_4 及び X_5 は各々独立に $-OCH_3$, $-OC_2H_5$, $-NHCOCH_3$ 又は $-CH_3$ を、 X_6 は $-CH_3$, $-C_2H_5$ 又は $-\text{C}_6\text{H}_5$ を、 X_7 及び X_8 は各々独立に $-SO_3H$, $-COOH$, $-CH_3$, $-Cl$, $-NO_2$ 又は $-H$ を、 R は



〔 Z は $-F$ 又は $-Cl$ を、 Y は低級アルキル置換アミノ基、低級アルカノール置換アミノ基、 $-NHCH_2CH_2SO_3H$, $-NHCH_2COOH$, $-NH_2$, $-OCH_3$ 又は式(2)



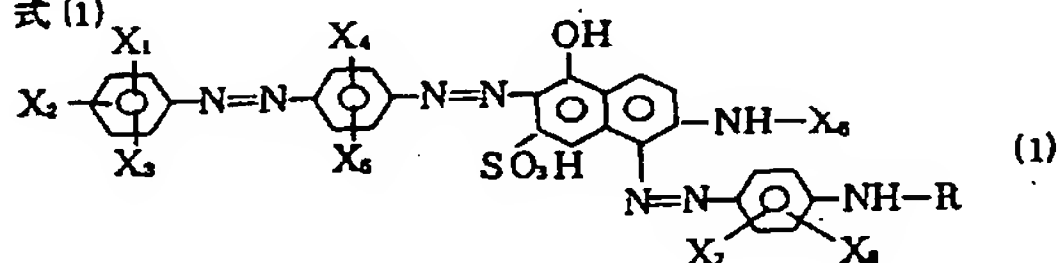
C.I. Reactive	Black	5 (染色物の色相は紺色)
C.I. Reactive	Blue	194
C.I. Reactive	Blue	184
C.I. Reactive	Blue	171
C.I. Reactive	Blue	112

発明が解決しようとする問題点

現在多数の紺色系反応染料が使用されているが、塩素水堅牢度並びに、汗日光複合堅牢度の両方を満足させる反応染料は見出されていない。従ってこのような性質をもった紺色系反応染料の開発が強く要望されている。

問題点を解決するための手段

本発明者らは前記した様な問題点(塩素、汗日光複合堅牢度)の改良された紺色系の反応染料を開発すべく鋭意研究を行った結果、本発明に至ったものである。即ち本発明は遊離酸の形で式(1)



〔式(2)において X_9 は $-H$, $-CH_3$ 又は $-C_2H_5$ を、 X_{10} 及び X_{11} は各々独立に $-H$, $-OH$, $-SO_3H$, $-CH_3$, $-COOH$, $-Cl$, $-CN$ 又は $-SO_2CH_2CH_2OSO_3H$ をそれぞれを表す)をそれぞれ表す。〕をそれぞれ表す。〕

で表されるトリスアゾ化合物を用いる事を特徴とするセルローズ系繊維の染色法

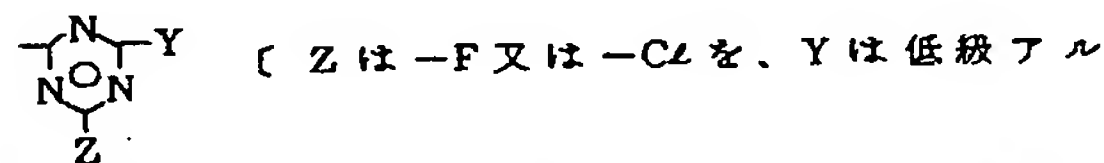
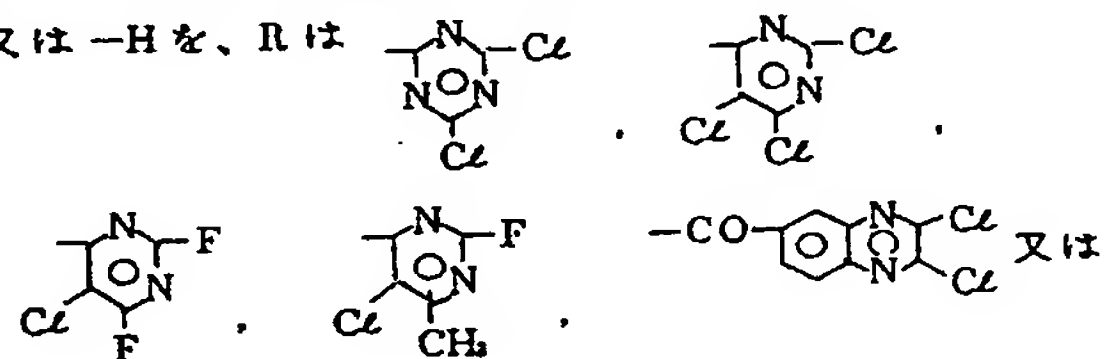
3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

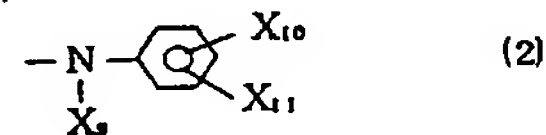
本発明は、トリスアゾ化合物及びそれを用いるセルローズ系繊維の染色法に関する従来の技術

近年、繊維製品の差別化と高級化指向が強まって来ており、セルローズ系繊維の染色に多用されている反応染料についても塩素水堅牢度、並びに汗日光複合堅牢度の優れた染料の開発が望まれているがとりわけアゾ系紺色染料においてこの要望が強い。下記に代表的な紺色系反応染料の例を示すが、これら公知染料では前記したような要望を満たす事は出来ない。

〔式(1)において X_1 , X_2 及び X_3 は各々独立に $-H$, $-CH_3$, $-OCH_3$, $-OC_2H_5$, $-Cl$, $-COOH$, $-OH$, $-SO_3H$, $-NO_2$, $-NHCOCH_3$, $-NHCONH_2$, $-SO_2NH_2$, $-SO_2CH_3$ 又は $-SO_2CH_2CH_2OH$ を、 X_4 及び X_5 は各々独立に $-OCH_3$, $-OC_2H_5$, $-NHCOCH_3$ 又は $-CH_3$ を、 X_6 は $-CH_3$, $-C_2H_5$ 又は $-\text{C}_6\text{H}_5$ を、 X_7 及び X_8 は各々独立に $-SO_3H$, $-COOH$, $-CH_3$, $-Cl$, $-NO_2$ 又は $-H$ を、 R は



キル置換アミノ基、低級アルカノール置換アミノ基、 $-NHCH_2CH_2SO_3H$, $-NHCH_2COOH$, $-NH_2$, $-OCH_3$ 又は式(2)



(式(2)において X_0 は $-\text{H}$, $-\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{H}_3$ 又は $-\text{C}_2\text{H}_5$ を、 X_{10} 及び X_{11} は各々独立に $-\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{COOH}$, $-\text{Cl}$, $-\text{CN}$ 又は $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ をそれぞれを表す)をそれぞれ表す。)をそれぞれ表す。)

で要されるトリスアゾ化合物及びこれを用いるセルローズ系繊維の染色法を提供する。

本發明を詳細に説明する。

本発明の式(1)で表されるトリスアゾ化合物は例え、ば次の様な方法によって合成される。即ち

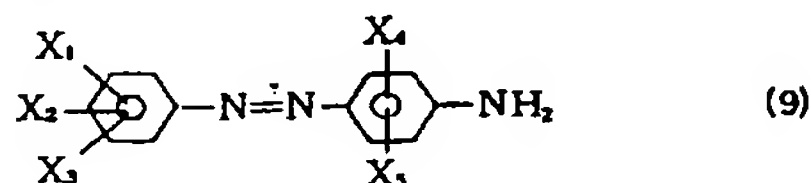


上記式(3)で表される化合物(X_1 及び X_2 は前記と同じ意味を表す) 1 モルを温度 $0-40^{\circ}\text{C}$ で 1 ~ 3 時間ジアゾ化し、下記式(4)で表される化合物(X_3 は前記と同じ意味を表す) 1 モルと、

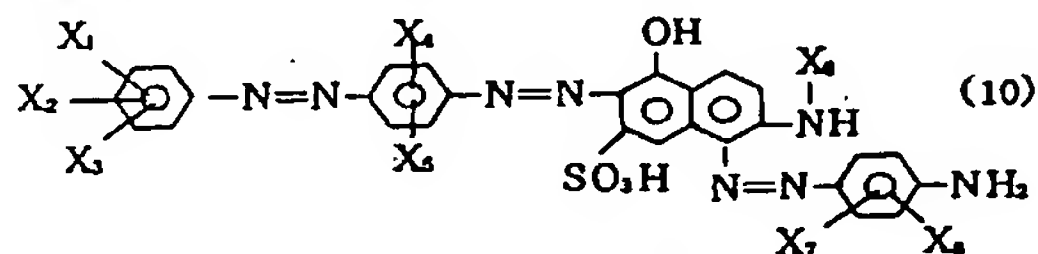


例えば水中で pH 2 - 5.5、温度 0 - 40 °C で 5

1 モルと例えば水中で pH 1-5、温度 5-40℃で 10-20 時間カップリング反応を行い式 (9) で表される化合物

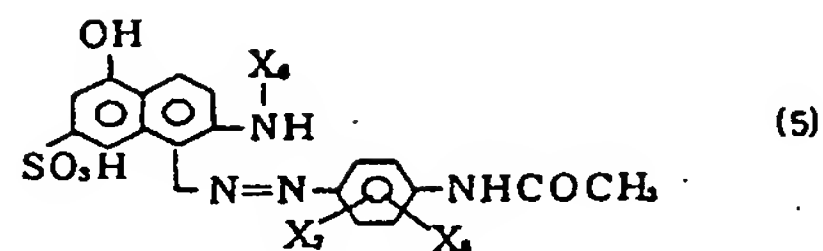


を得る。次に式(9)の化合物1モルを温度5-30℃で1-3時間ジアソ化し、式(6)の化合物1モルと例えば水中、pH 8-11、温度5-30℃で1-5時間反応(カップリング反応)させ式(10)の化合物($X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6, X_7$ 及び X_8 は前記と同じ意味を表す)を得る。

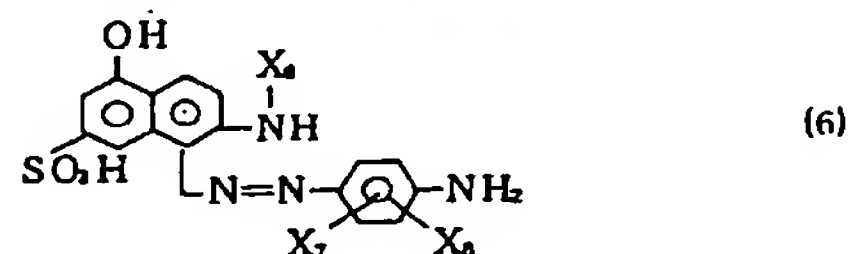


次いで $R-Cl$ 或いは $R-F$ で表される化合物
(R は前記と同じ意味を表す) 1 モルを例えば
水中 0 ~ 30、pH 5 ~ 8 で 1 ~ 5 時間、式 (10)
の化合物に反応させ、こうしてえられた化合物

— 20 時間で酸性カップリングを行い式(5)の化合物。



を得る。次いで強酸性下、温度 $80 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 下で $3 \sim 10$ 時間加水分解を行い式(6)の化合物



を得る。

別に式(7)で表される化合物 (X_1 , X_2 及び X_3 は前記と同じ意味を表す)



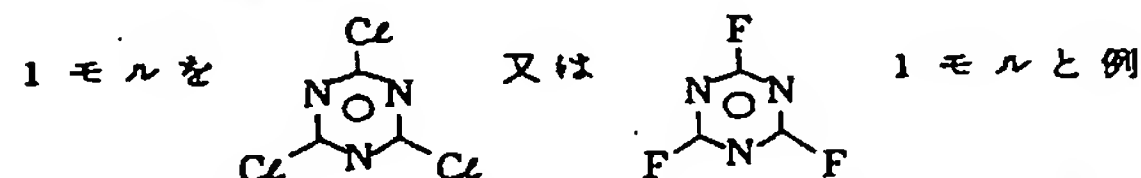
1 モルをジアゾ化し、式(8)で表される化合物
(X_1 及び X_2 は前記と同じ意味を表す)



に必要により更に Y-H で表される化合物 (Y は前記と同じ意味を表わす) 1 モルを温度 30 - 70 °C、pH 4 - 10 で 3 - 10 時間反応させ式 (1) の化合物をえる。

別に R で表される化合物の種類によっては上記の合成法より以下に記載する合成法が有利な場合もある。

即ち、Y-Hで表される化合物（Yは前記と同じ意味を表す）



えば水中 0 ～ 30℃、pH 5 ～ 8 で 1 ～ 5 時間反応させ、式 (11) の化合物 (Y 及び Z は前記と同じ意味を表す)



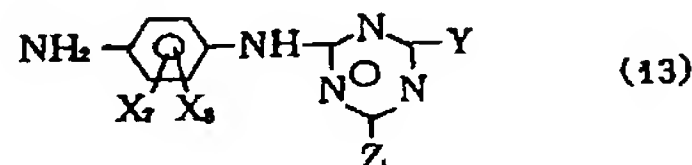
を得る。

次いで式 (12) で表される化合物 (X_7 及び X_8)

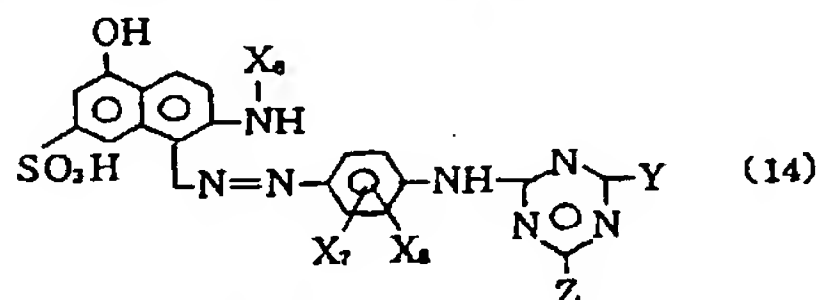
は前記と同じ意味を表す) 1 モルを例えば水中
30-70℃、pH 5-9で5-20時間反応させ



式(13)の化合物を得る。

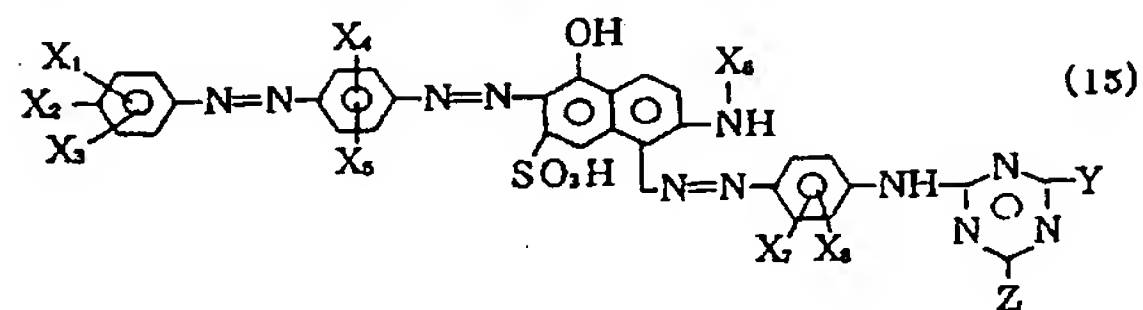


式(13)の化合物をジアゾ化し、式(4)で表される
化合物 1 モルと例えば水中で pH 2-5.5、温度
0-40℃で5-20時間で酸性カップリング
を行い式(14)の化合物(Z, Y, X₆, X₇及びX₈は
前記と同じ意味を表す)を得る。



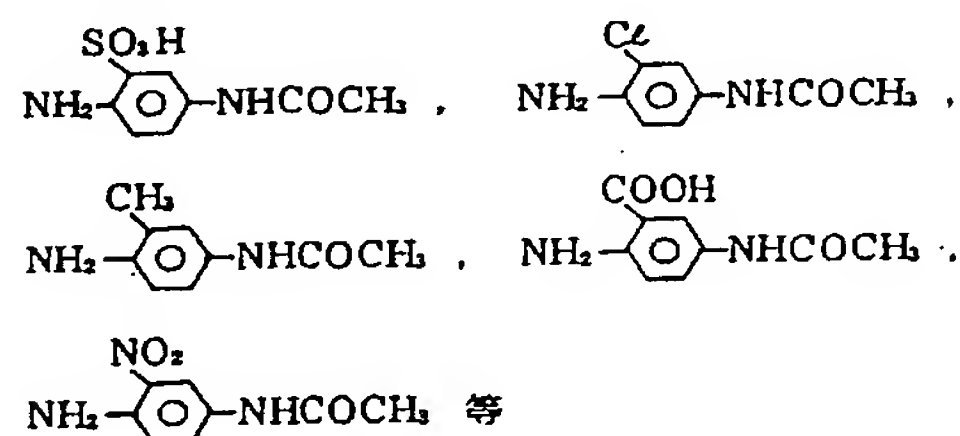
式(9)の化合物を前記と同様にジアゾ化し、式
(14)の化合物と前記と同様に反応させ式(15)

の化合物(Z, Y, X₁, X₂, X₃, X₄, X₅, X₆, X₇及びX₈
は前記と同じ意味を表す)を得る。

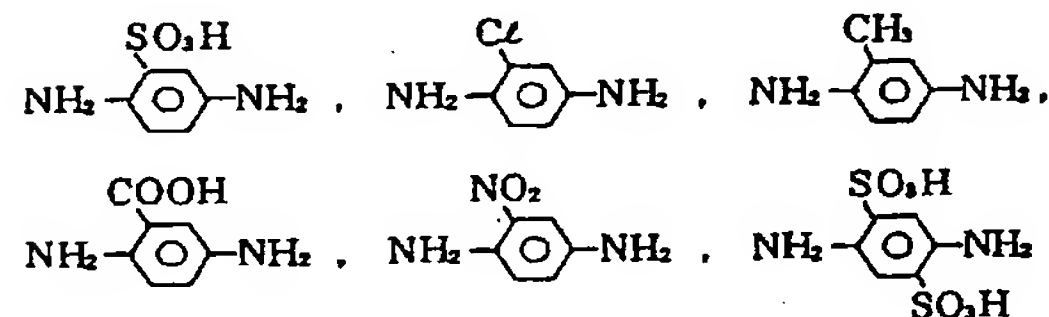


式(1)のトリスアゾ化合物を製造するに当って用
いられる式(3)、式(12)、式(4)、式(7)、式(8)、
Y-Hで表される具体的な化合物としては、次
のものが挙げられる。

式(3)の化合物；

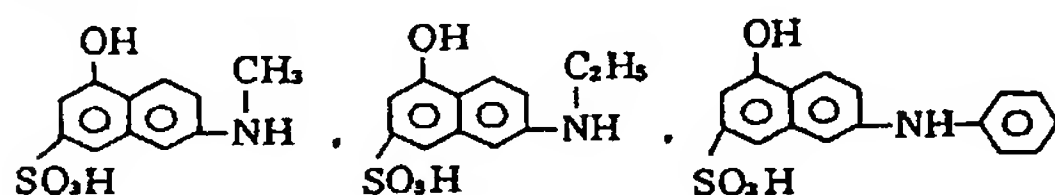


式(12)の化合物；



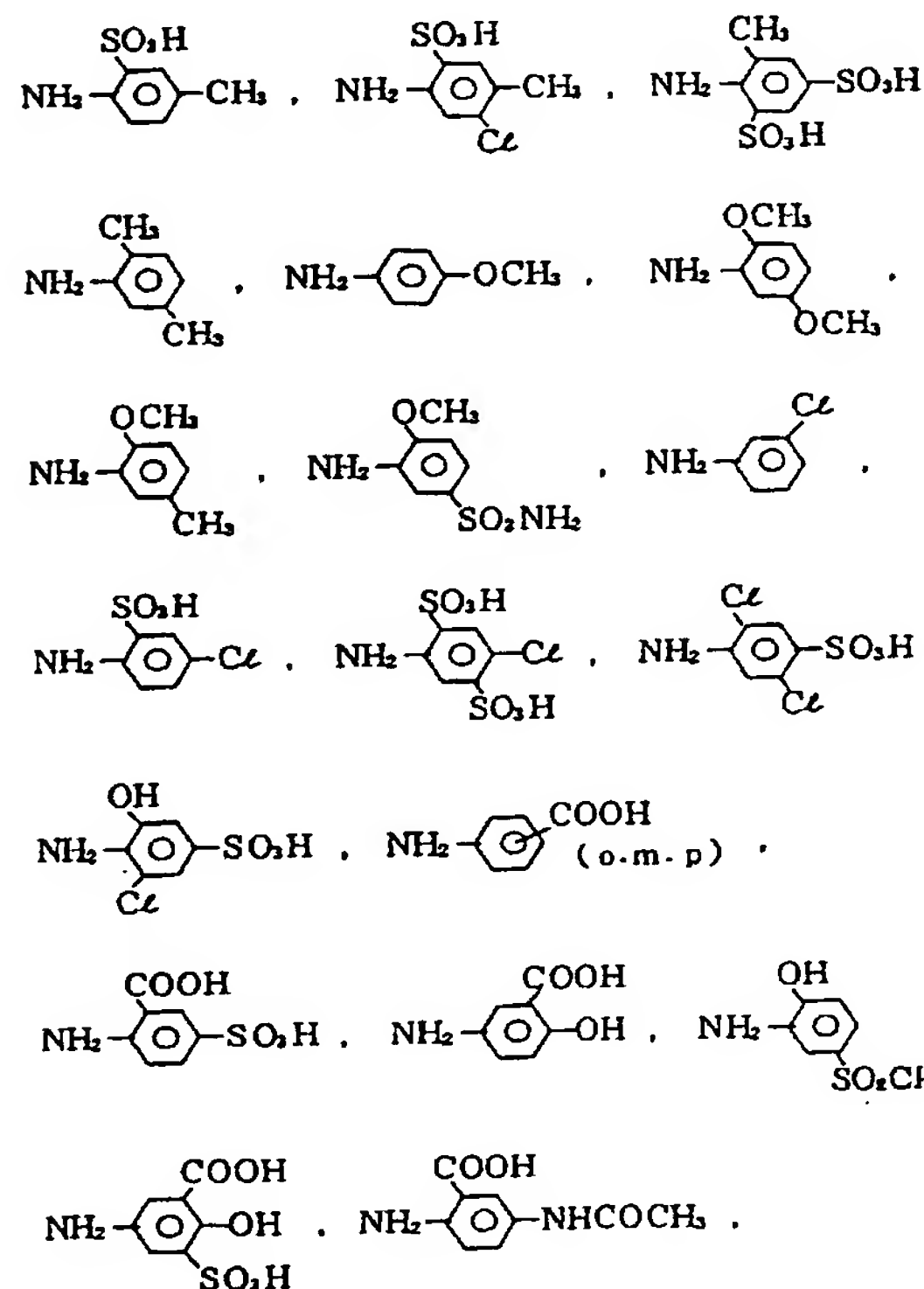
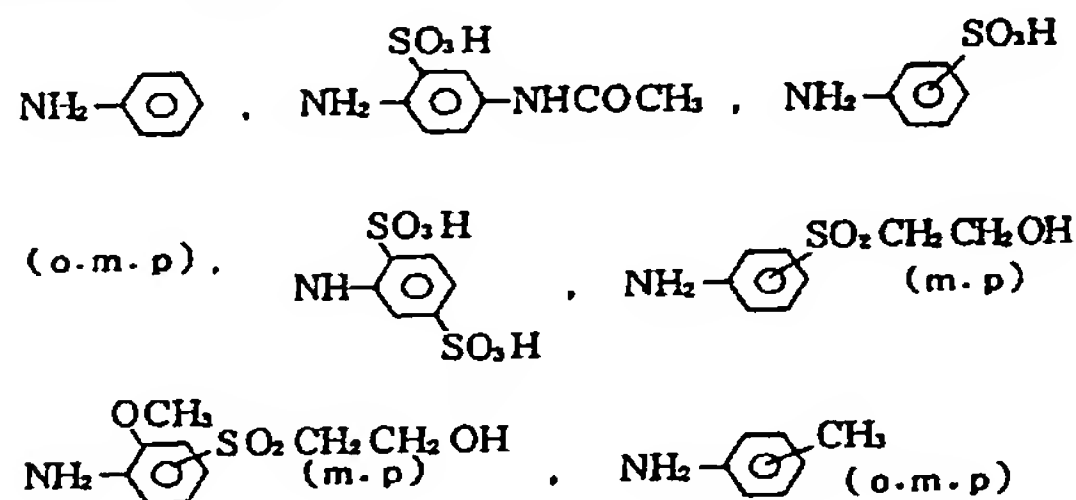
等

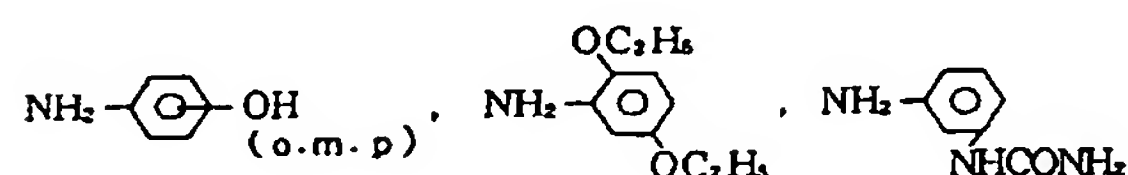
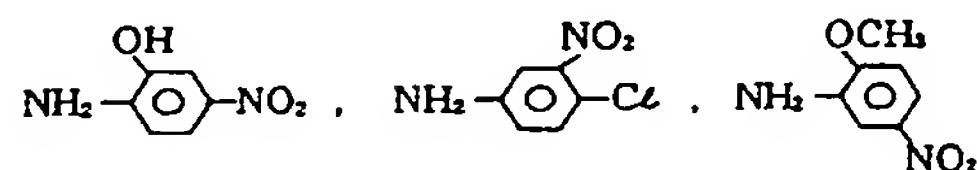
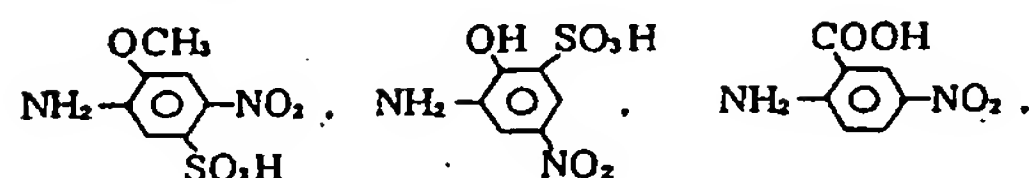
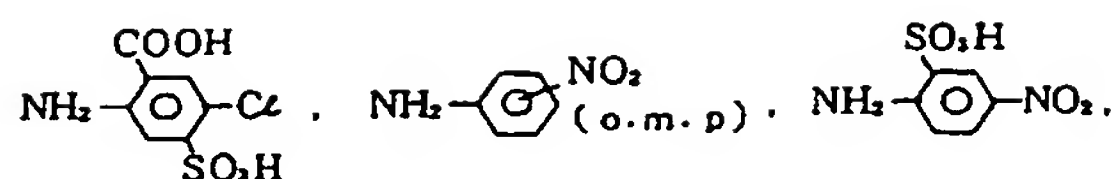
式(4)の化合物；



等

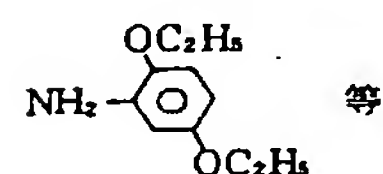
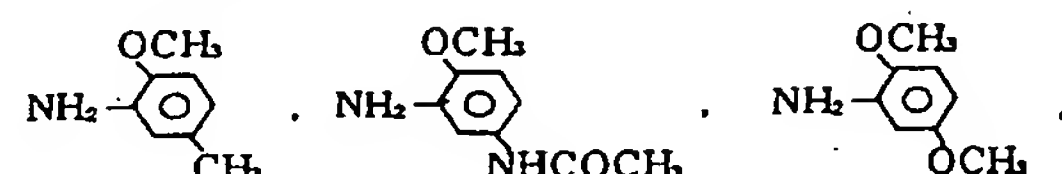
式(7)の化合物；





等

式(8)の化合物；



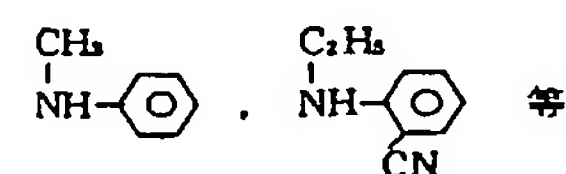
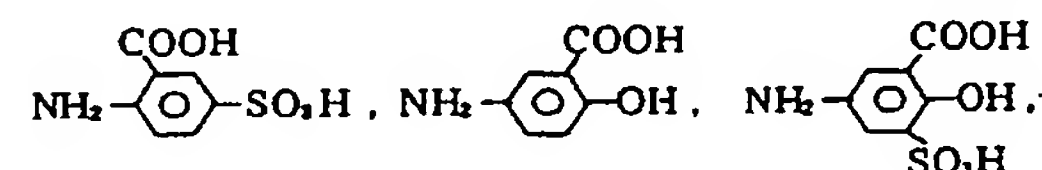
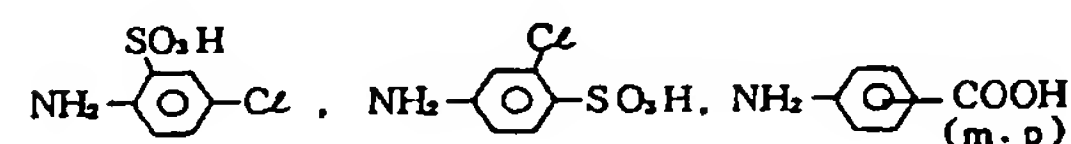
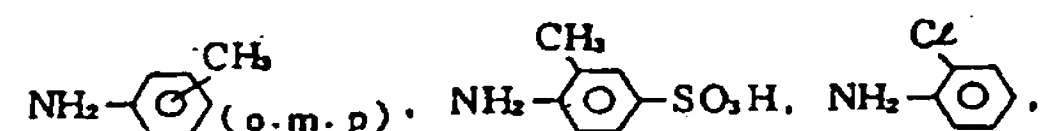
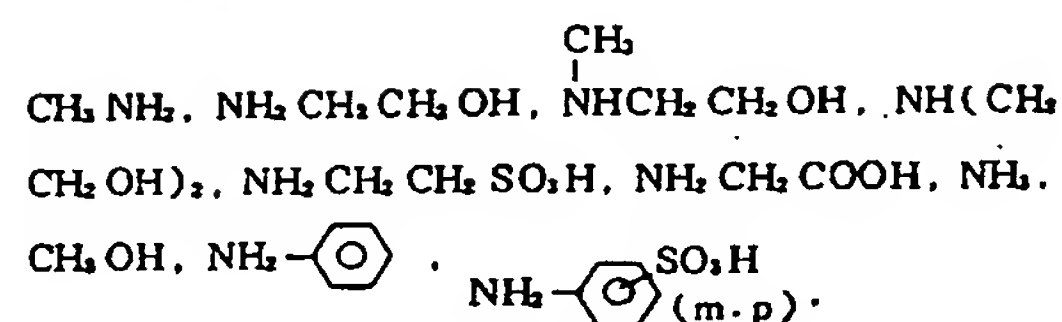
セルローズ系繊維並びにこれらとセルローズ系繊維以外の繊維を含む混紡繊維を染色するのに適し染色方法としては浸染法、バッド染色法、擦染法等通常反応染料による染色に用いられる方法が適用出来る。

まず浸染法のような浴比の比較的大きな条件で本発明の化合物(染料)を適用する場合には塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム等の無機塩の存在下で必要により加熱下で数分ないし数十分間染色した後、酸結合剤を添加し、更に必要により加熱下で数分ないし数十分間染色を行う。

なお、この場合染色の当初から酸結合剤を加えておく方法も用いることができる。

次にバッド染色法のような比較的浴比の小さい条件で本発明の化合物(染料)を適用する場合に染料、酸結合剤及び必要により浸透剤、溶解剤としての尿素、マイグレーション防止剤としてのアルギン酸ソーダ等から調製されたバッド浴に繊維をバッドし絞ったのち(又は絞らずに)蒸熱又は乾熱処理して染料を固着させる。

Y-H化合物；



次に本発明のトリスアゾ化合物を用いるセルローズ系繊維の染色法につき説明する。

本発明のトリスアゾ化合物は天然及び再生の

更に擦染法においては、通常アルギン酸ナトリウム、エマルジョン糊などを元糊とし、これに染料、酸結合剤、尿素等を加えた色糊を調製しこれを繊維に印染し必要に応じて中間乾燥を行ったあと蒸熱又は乾熱処理して染料を固着させる。なお、この場合酸結合剤溶液を含浸させた繊維に酸結合剤を含まない色糊を印染するか、又酸結合剤を含まない色糊を印染し、次いで酸結合剤を含む溶液を用いて処理してから前記と同様に処理して染料を固着させてもよい。

以上の染色法において使用される酸結合剤としては、例えば炭酸水素ナトリウム、メタ磷酸ナトリウム、磷酸3ナトリウム、オルソ又はメタ珪酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム等が挙げられる。

第1表及び第2表には本発明の化合物を用いた染色法につき反応基ごとにより好ましい染色法の条件を示した。なお第1表は浸染法、第2表はバッド染色法の場合のものである。

第 1 表
(浸 染 法)

反 応 基	染色温度 ℃	無水芒硝 g/l	ソーダ灰 g/l	反応時間 分
	20-40	20-50	1-10	30-90
	40-60	.	5-20	.
	.	20-60	.	.

反 応 基	染色温度 ℃	無水芒硝 g/l	ソーダ灰 g/l	反応時間 分
	40-80	20-80	5-20	30-90
	70-100	.	.	.
	80-100	.	.	.

標準的な染色プログラム
↓
ソーダ灰
20-40分 30-90分
↓
染色温度
↓
室 温 染料、芒硝

第 2 表
(バ ッ ド 染 色 法)

反 応 基	バ ッ ド 浴 組 成	染 色 プ ロ グ ラ ム
	染料 50-200g/L 重 曹 5-30g/L	バ ッ ド - ベ ー ク (120℃) 2-3分
	.	バ ッ ド - ド ラ イ - ベ ー ク (100-120℃) (130-200℃) 2-3分 1-3分
	.	.
	.	.
	.	.
	.	.
	染料 50-200g/L ソーダ灰 50-30g/L	.
	.	.
	.	.

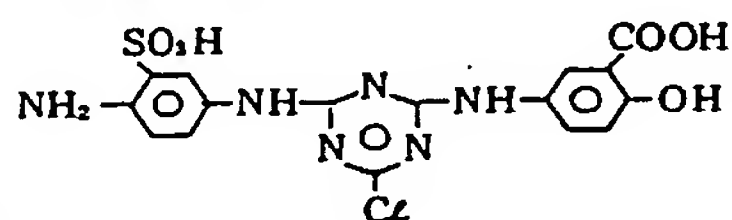
本発明の化合物が適用されるセルローズ系繊維の具体例としては木綿、シルケット木綿、ビスコースレーヨン、キュブラレーヨン、麻等が挙げられこれら同志の混紡又はこれらと羊毛、絹、ナイロン等のポリアミド繊維、ポリエステル繊維あるいはポリアクリル繊維との混紡であってもよい。又繊維の形態としては綿、糸、編み物、織物等いずれの形態であってもよい。

本発明の式(1)で表されるトリスアゾ化合物はセルローズ系繊維に対して高い親和性を有しており、既存の反応染料による染色の時に比べて中性塩の使用量を半分以上に減少させても、優れたカラーイールドとビルドアップ性を示し、非常に経済的であるばかりでなく、日光堅牢度や洗濯堅牢度等の湿潤堅牢度が優れており、近年来要望が強かった塩素水堅牢度と汗日光複合堅牢度が両立した極めて優秀な紺色を与える。

実施例

次に本発明を実施例によって更に具体的に説明する。実施例中、部は重量部を%は重量パー

含む反応液を得た。次に $\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})-\text{NH}_2$ 3.8部を温水30部に10%苛性ソーダでpH 9.5に調整して溶解したものをこの反応液に一挙に加えた後、10%ソーダ灰液でpH 6.5±0.2を保持しながら30分を要して温度を60℃に昇温させた。同温度で5時間反応させ



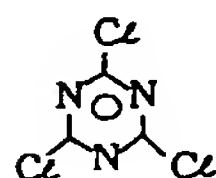
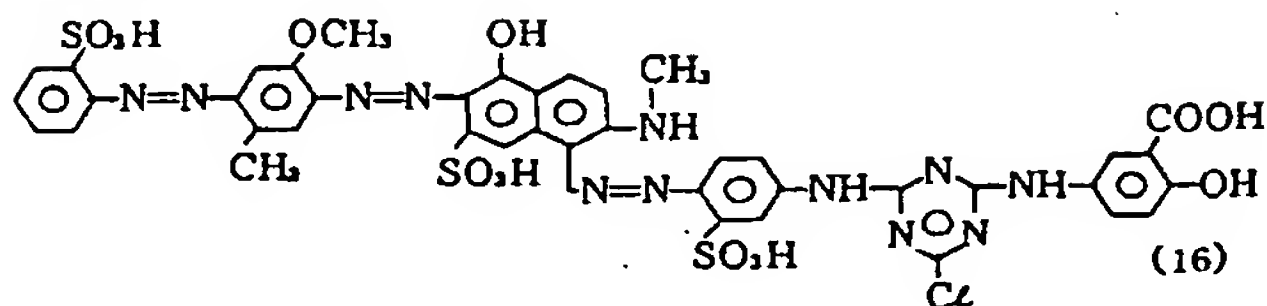
を含む反応液を得た。次にこの反応液に水を加えて温度を15℃とし、亜硝酸ソーダ1.5部を加えてこれを溶解させた後、塩酸4部を加え、温度20±2℃で2時間ジアゾ化を行った。次いでスルファミン酸で過剰の NO_2^- イオンを消してジアゾ化液を得た。

別に 5.1部を45-50℃の温水

50部に10%苛性ソーダでpH 6.5±0.2に調整しながら溶解した水溶液を上記ジアゾ化液に30

分を要して加えた。又、実施例中のカルボキシル基、スルホン酸は遊離酸の形で表す。

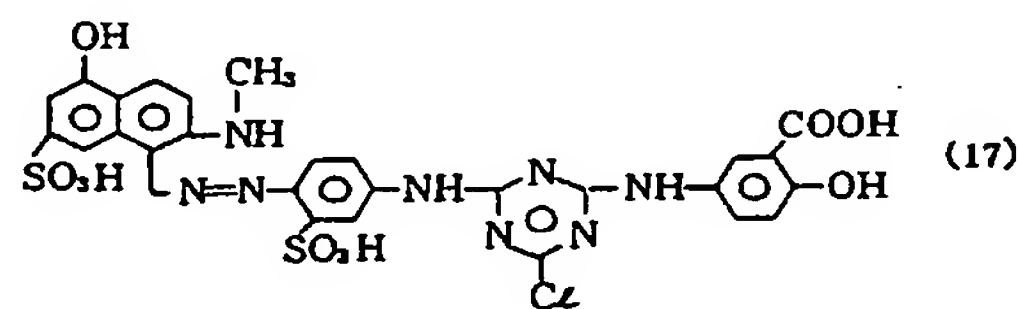
例 実施例 1.



3.8部を水20部、氷30部、10%

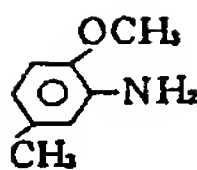
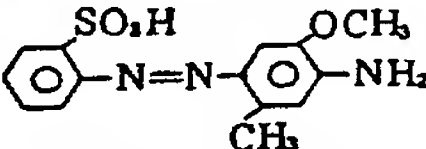
リボノックスNA(商品名、ライオン油脂製、分散剤)水溶液0.5部からなる溶液に加え、30分間攪拌して分散させた。次いで $\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})(\text{OH})-\text{NH}_2$ 3.1部を45-50℃の温水30部に10%苛性ソーダでpH 9.5に調整して溶解させた溶液を、10%ソーダ灰液でpH 6.0-6.5、温度10±2℃を保持しながら20分間に加えた。同温度、同pHを保持しつつ、1時間反応させ を

分を要して加えた。添加終了後、10%ソーダ灰液でpH 4.5に中和した。同pH、温度20±2℃で15時間反応させた後、温度を50℃に昇温し、塩化ナトリウム35部で塩析し、30分攪拌した後、ろ過、分離し式(17)の化合物25部(含水物)を得た。



$\text{SO}_3\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ 3.5部を水30部、10%リボノックスNA水溶液0.5部からなる溶液に加え1時間攪拌して分散液をえた。この分散液に塩酸3.5部を10分に加え、氷で温度を10℃とした。更にこれに1.4部の亜硝酸ソーダを水20部に溶解したものを30分を要して加え、同温度で1時間ジアゾ化した。

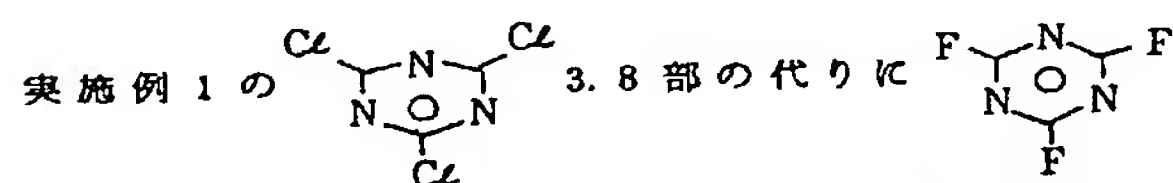
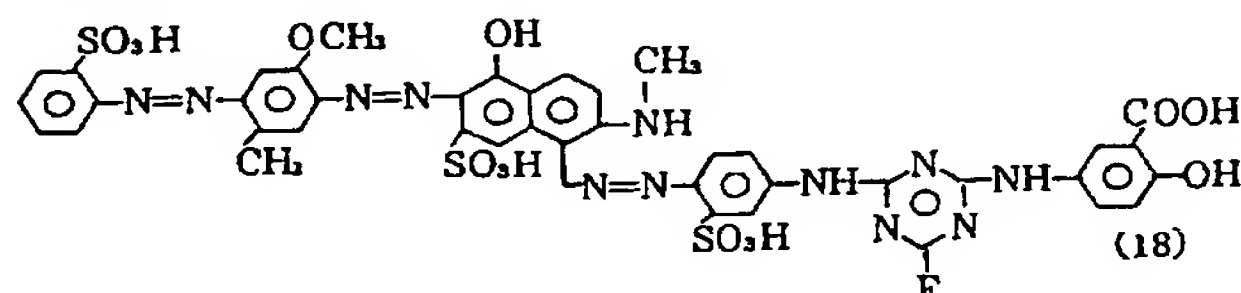
次いでスルファミン酸で過剰の NO_2^- イオンを消してジアゾ化液を得た。

一方水20部に  2.9部を加え温度を70℃に昇温し、完全にメルトさせたあと塩酸3.8部を加え溶解し氷を加えて温度を30℃とした液を上記ジアゾ化液に一挙に加えた。10%ソーダ灰液でpH 3.5 ± 0.2迄中和し、温度20 ± 2℃、同pHで20時間反応させた後、温度を60℃に昇温し、塩酸でpH 2.5に中和し30分攪拌後、 20部(含水物)

を得た。この化合物3.2部を水70部中に加え、60℃に昇温し、10%苛性ソーダ液を加えpH 8.5に調整し溶解させた。次に氷を加えて温度を15℃とし、亜硝酸ソーダ0.75部を加えた後、塩酸2.8部を加え温度20 - 25℃で2時間ジアゾ化した。その後スルファミン酸で過剰のNO₂⁻イオンを消してジアゾ化液を得た。別に式(17)の化合物7.2部を80部の水に加え、10%苛性ソーダ液でpH 9.5に調整し溶解させた。次にソーダ灰4部を加え溶解させた後、氷を加えて温度を10

±2℃とし、前記ジアゾ化液を30分を要して添加し、同温度で5時間反応させた。ついで温度を50℃に昇温し塩化ナトリウム35部を加え、分離、ろ過、乾燥し、式(16)の化合物30部を得た。この化合物は極大吸収波長は592 nmを示した。(20%ピリジン水溶液中……以下同じ)

実施例2.

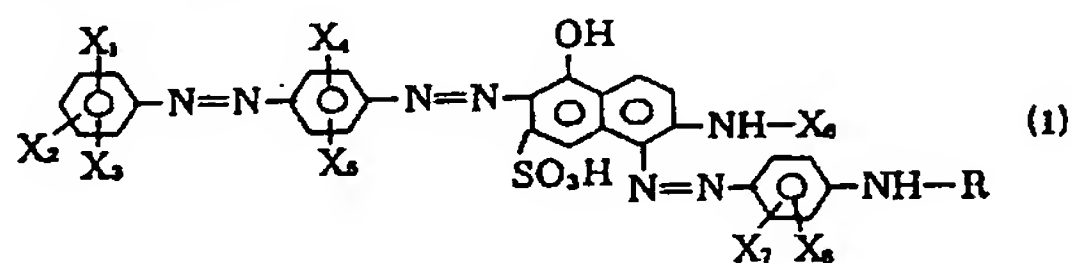


2.9部を用いる他は実施例1と同様な操作を行い式(18)の化合物25部を得た。この化合物は極大吸収波長591 nmを示した。

実施例3 ~ 38.

実施例1に準じた方法により第3表に示された合成物を合成した。又「色相」の表示されている

ものについては後記する例に準じて木綿の浸染法による染色を行った。



第 3 表

実施例	X_1 X_2 X_3	X_4 X_5	$-X_6$	X_7 X_8	$-R$	極大吸 収波長 (nm)	色 相
3			$-\text{CH}_2$			604	紺 色
4		589	—
5		.	.	.		595	紺
6		.	.	.		583	.
7		.	.	.		589	.
8		.	.	.		596	.
9			.	.		595	.

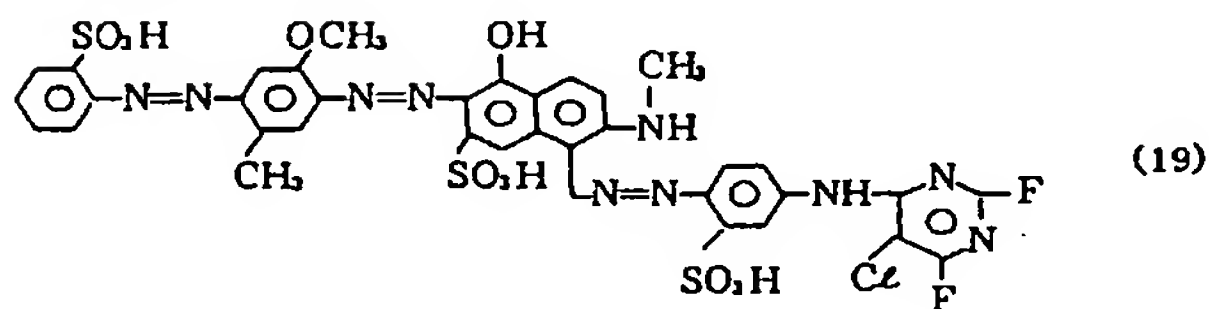
実施例	X_1 X_2 X_3	X_4 X_5	$-X_6$	X_7 X_8	$-R$	極大吸 収波長 (nm)	色 相
10			$-\text{CH}_2$			597	紺
11		.	.	.		601	.
12				.		578	
13		.	$-\text{C}_2\text{H}_5$.		594	
14			.	.		589	
15						581	紺
16		.	$-\text{CH}_2$			587	.

実施例			-X6		-R	極大吸 収波長 (nm)	色 相
17			-CH3			594	紺
18		.	.			597	.
19		.	.			602	.
20		.	.			591	.
21		.	.			593	.
22		.	.	.		597	.
23		.	.	.		595	.

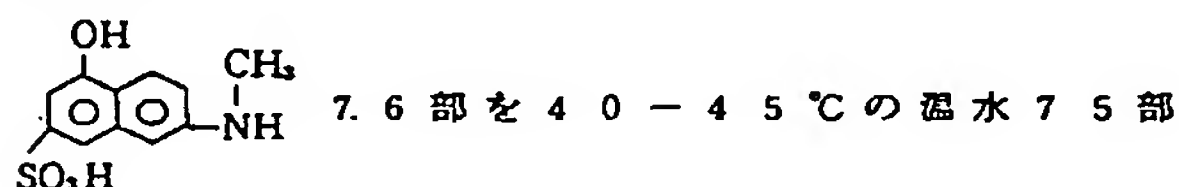
実施例			-X6		-R	極大吸 収波長 (nm)	色 相
24			-CH3			601	紺
25		.	.	.		586	.
26		.	.			593	.
27		.	.			585	.
28		.	.	.		583	.
29		.	.	.		607	.
30		.	.	.		601	.

実施例			- X6		- R	極大吸 収波長 (nm)	色 相
3 1			-CH3			603	紺
3 2		.	.	.		595	.
3 3		.	.	.		595	.
3 4		.	.	.		599	.
3 5		592	.
3 6		.	.	.		585	.
3 7		.	.	.		589	.
3 8			.	.		595	.

実施例 3 9.

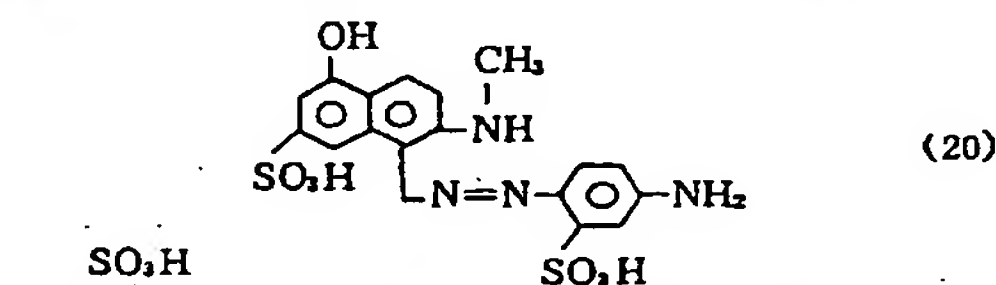


SO₃H
H₂N--NHCOCH₃ 6.9部を40-45℃の温水7.5部に加え、10%苛性ソーダ液でpH 7.5に調整して溶解させ、更に亜硝酸ソーダ2.1部を加えたあと氷を加えて5℃に下げ、塩酸5.2部を一挙に加えた。温度10±2℃で1時間ジアゾ化した。過剰のNO₂⁻イオンをスルファミン酸で消しジアゾ化液を得た。



に加え10%苛性ソーダ液でpH 6.5±0.2に調整した。この液を上記ジアゾ化液に30分を寝して加え、その後10%ソーダ灰液でpH 4.5に調整した。

pH 4.5、温度10±2℃で15時間反応させた後塩酸15部を加え、強酸性とし、95℃で4時間加水分解を行い、温度を80℃に下げ過苛性ソーダ液(48%)でpHを8.5に調整した。次いで塩化ナトリウム50部で塩析し30分攪拌後、戸過、分離し、式(20)の化合物3.5部(含水物)を得た。

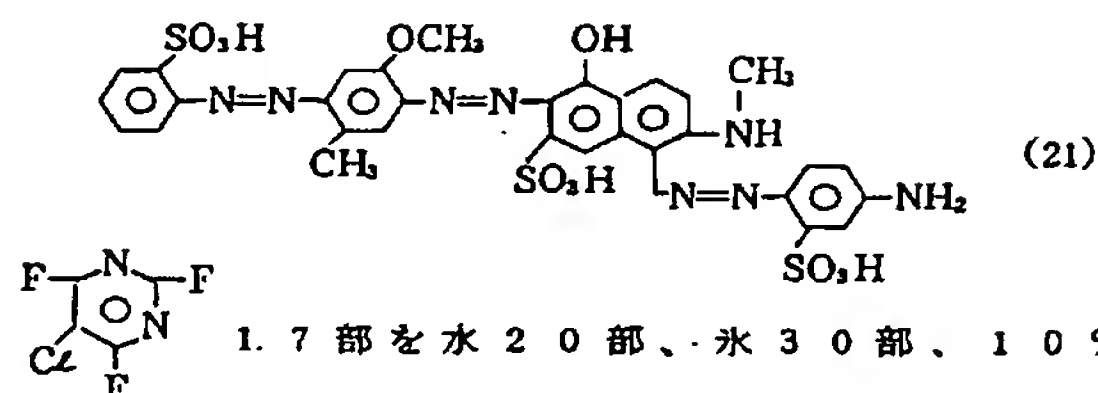


SO₃H
NH₂--NH₂ 3.5部を取り、実施例1と同様な操作を行い、を合成し、次いでその3.2部を実施例1と同様にしてジアゾ化を行いジアゾ化液を得た。

式(20)の化合物4.9部を水50部中に加え60℃に昇温し、同温度で10%苛性ソーダ液でpH 8.5に調整して溶解させた。えられた液にソーダ灰3.0部を加え溶解後、氷を加え温度を10±2℃に冷却した上記ジアゾ化液を30分を寝して添

加し、同温度で5時間反応させた式(21)の化合物を含む反応液を得た。

又浸染法による木綿の染色を行った。色相はその時の染色物の色相を意味する。



リボノックスNA水溶液0.5部からなる溶液に加え攪拌し、分散液を得た。次にこの分散液に上記式(21)の化合物を含む反応液を10%ソーダ灰液でpH6.0-6.5を保持しながら30分を要して加えた。pH6.0-6.5、温度20±2℃で5時間反応させたあと50℃に昇温し、塩化ナトリウム35部で塩析し、30分攪拌後、濾過、分離、乾燥し式(19)の化合物25部を得た。この化合物は極大吸収波長592を示した。

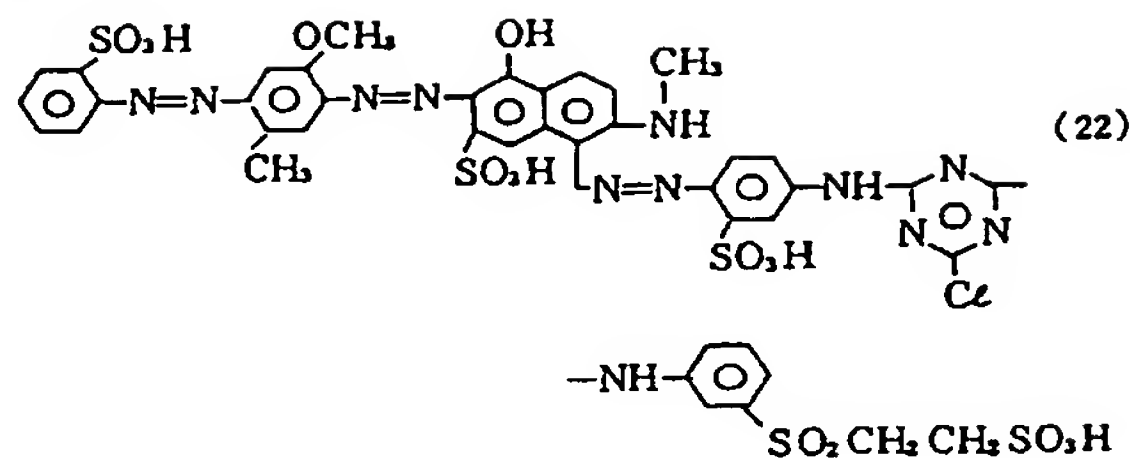
実施例40～43.

実施例39に準じて第4表の構造式の欄に示される化合物を合成しその極大吸収波長を測定し、

第 4 表

実施例	構 造 式	極大吸収波長 (nm)	色 相
40		592	—
41		592	紺 色
42		592	—
43		592	—

実施例 4 4.



まず前記式 (21) の化合物を実施例 3 9 と同じ操作で合成した。

1.9 部を水 20 部、氷 20 部、10% リボノックス NA 水溶液 0.5 部からなる溶液に加え攪拌して分散液をえた。この分散液に上記式 (21) の化合物を 10% ソーダ灰液で pH 6.0 - 6.5 を保持しながら 30 分を要して加えた。その後、pH 6.0 - 6.5、温度 10 ± 2 °C で 3 時間攪拌して反応させた。(反応液)

2.2 部を濃硫酸 5 部中に徐々に加えその硫酸塩にしたものを上記反応液中

堅 牢 度 項 目	堅牢度判定級
塩素水堅牢度 (JIS-強)	4 - 5
汗日光複合堅牢度	4

堅牢度試験条件 (以後共通)

塩素水堅牢度 (JIS-強試験)

有効塩素量 20 ppm を含有し、pH 7.0 ± 0.2 に調整された試験布の 200 重量倍の試験液に試験布を浸漬密封後 27 ± 2 °C で 30 分間攪拌後、脱水し、常温にて乾燥する。えられた試験布につきブルースケールによって級数を判定する。

汗日光複合堅牢度

下表の通りに調製された試験布の 50 重量倍の人工汗液に 30 分間浸漬浸透後、試験布を取り出してカーボンアーク灯耐光試験機にセットし、20 時間露光後水洗乾燥する。えられた試験布につきブルースケールによって級数を判定する。

に徐々に加え、10% ソーダ灰液で pH を 5.5 - 6.0 に調整した。同 pH を保持しながら 50 °C に昇温し、温度 50 °C、pH 5.5 - 6.0 で 5 時間反応させた。その後塩化ナトリウム 50 部を加え塩析し 30 分攪拌後、ろ過、分離、乾燥し、式 (22) の化合物 30 部を得た。

この化合物は極大吸収波長 592 nm を示した。

実施例 4 5.

実施例 1 でえられた式 (16) の化合物 2.0 部に 40 部の熱湯を加え攪拌溶解後、水 960 部を加えて染浴を仕立てた。この染浴に 80 部の無水芒硝と 20 部の炭酸ナトリウムを添加、攪拌溶解後綿メリヤス 50 グラムを投入して染色を開始する。攪拌を続けながら 95 °C 迄 20 分で昇温し 95 °C で 60 分間染色した。その後染浴から染布を取り出して、流水洗、90 °C 湯洗、ボイル洗浄の処理を施して仕上げた染布は濃い紺色を示すとともに下記に示す通り、優れた塩素水堅牢度並びに汗日光複合堅牢度を有していた。

人工汗液調整剤	使用量
L-ヒスチジン塩酸塩 (1 水塩)	5 g/l
NaCl	5 g/l
NH ₄ CO ₃ · H ₂ O	4 g/l
アンモニア水 (28%)	pH を 9.0 に調整

実施例 4 6.

実施例 4 でえられた化合物 4.0 部に 80 部の熱湯を加え、攪拌溶解後、水 920 部を加えて染浴を仕立てた。この染浴に 30 部の無水芒硝を添加し、攪拌溶解後綿メリヤス 50 部を投入して染色を開始する。攪拌を続けながら 95 °C 迄 20 分で昇温後 20 部の炭酸ナトリウムを投入し、95 °C で 60 分染色を継続した。その後染浴から染布を取り出して流水洗、90 °C 湯洗、ボイル洗浄の処理を施して仕上げた染布は無水芒硝が通常の半以下且つ、染色温度が高温度であるのにも拘わらず極めて高いカラーイーロードを示し、優れた塩素水堅牢度並びに汗日光複合堅牢度を有していた。

実施例 4 7

実施例 1 でえられた式 (16) の化合物 6 0 部に 1 5 0 部の尿素、5 0 0 部の熱湯を加え攪拌、溶解した後 5 0 0 部の水と 2 0 部の炭酸ナトリウムを加えて染浴を仕立てた。パディング法によってこの染浴をシルケット綿ブロードにパッド（染浴ピックアップ率 7 0 %）し、乾燥（1 2 0 °C 2 分）後ベイクング（1 7 0 °C 2 分）を行い、流水洗、9 0 °C 湯洗、ボイル洗浄の処理を施して仕上げた染布は高いカラーイールドを示し、優れた塩素水堅牢度並びに汗日光複合堅牢度を有していた。

実施例 4 8.

実施例 1 で得られた式 (16) の化合物 2. 0 部に 4 0 部の熱湯を加え攪拌溶解した後、これに別浴にて Kayacelon Navy Blue E-EX（分散染料、日本化薬製）2. 0 部に 5 0 °C の温水 2 0 部を加えて攪拌し、分散化した分散染料分散液及び水 9 4 0 部を加え、更に 2 0 部の無水芒硝を加え、最後に酢酸と酢酸ソーダを加えて pH を 6. 0 に調整し染浴とした。この染浴にポリエステル／綿混紡メリヤス

水芒硝と 2 0 部の炭酸ナトリウムを添加し、攪拌溶解後綿メリヤス 5 0 部を投入して染色を開始する。攪拌を続けながら 9 5 °C 迄 2 0 分で昇温し 9 5 °C で 6 0 分間染色した。その後染浴から染布を取り出して流水洗、9 0 °C 湯洗に引続きボイル洗浄を実施通常のフィックス処理（日本化薬株式会社製 Kayafix M 2 g/l、6 0 °C × 2 0 分、浴比 2 0 : 1）によって仕上げた染布は無水芒硝が通常より少なく且つ、染色温度が高温であるのにも係わらず極めて高いカラーイールドを示し、通常の日光堅牢度や洗濯堅牢度が優れているばかりでなく、下記に示す通り、優れた塩素水堅牢度並びに汗日光複合堅牢度を有していた。

堅 牢 度 項 目	堅牢度判定級
塩素水堅牢度 (ISO)	4 - 5
汗日光複合堅牢度	4

実施例 5 0.

実施例 2 でえられた式 (18) の化合物 2. 0 部に

(5 0 : 5 0) 5 0 部を投入して染色を開始する。攪拌を続けながら 1 3 0 °C 迄 4 0 分で昇温し、1 3 0 °C で 2 0 分保ち、その後 1 5 分で 8 5 °C 迄冷却した。8 5 °C になったら 2 0 部の炭酸ナトリウムを投入し、8 5 °C にて 6 0 分間染色を続けた。その後染浴から染布を取り出して流水洗、9 0 °C 湯洗に引続きボイル洗浄による処理を施してえた染布は、芒硝の使用料が通常の半分以下で有るのにも拘わらず、極めて高いカラーイールドを示し下記に示す通り、優れた塩素水堅牢度並びに汗日光複合堅牢度を有していた。

堅 牢 度 項 目	堅牢度判定級
塩素水堅牢度 (ISO)	4
汗日光複合堅牢度	4 - 5

実施例 4 9.

実施例 1 で得られた式 (16) の化合物 4. 0 部に 8 0 部の熱湯を加え攪拌溶解した後 9 6 0 部の水を加えて染浴を仕立てた。この染浴に 4 0 部の無

4 0 部の熱湯を加え攪拌溶解した後 9 6 0 部の水を加えて染浴を仕立てた。この染浴に 2. 0 部の無水芒硝と 1 5 部の炭酸ナトリウムを添加し、攪拌溶解後綿メリヤス 5 0 部を投入して染色を開始する。攪拌を続けながら 6 0 °C 迄 1 0 分で昇温し 6 0 °C で 6 0 分間染色した。その後染浴から染布を取り出して流水洗、9 0 °C 湯洗ボイル洗浄による処理を施して仕上げた染布は優れた塩素水堅牢度並びに汗日光複合堅牢度を有していた。

実施例 5 1.

実施例 3 9 でえられた式 (19) の化合物 2. 0 部に 4 0 部の熱湯を加え攪拌溶解した後 9 6 0 部の水を加えて染浴を仕立てた。この染浴に 2 0 部の無水芒硝と 1 5 部の炭酸ナトリウムを添加し、攪拌溶解後綿メリヤス 5 0 部を投入して染色を開始する。攪拌を続けながら 6 0 °C 迄 1 0 分で昇温し 6 0 °C で 6 0 分間染色した。その後染浴から染布を取り出して流水洗、9 0 °C 湯洗に続くボイル洗浄によって仕上げた染布は優れた塩素水堅牢度並びに汗日光複合堅牢度を有していた。

実施例 5 2.

実施例 4 4 でえられた式 (22) の化合物 2.0 部に 4.0 部の熱湯を加え攪拌溶解した後 9.6 0 部の水を加えて染浴を仕立てた。この染浴に 2.0 部の無水芒硝を添加し、攪拌溶解後綿メリヤス 5.0 部を投入して染色を開始する。攪拌を続けながら 7.0℃迄 1.0 分で昇温し 7.0℃で 2.0 分攪拌後 1.5 部の炭酸ナトリウムを添加し、引続き 7.0℃で 6.0 分間染色した。その後染浴から染布を取り出して流水洗、9.0℃湯洗に続くボイル洗浄によって仕上げた染布は優れた塩素水堅牢度並びに汗日光複合堅牢度を有していた。

実施例 5 3.

実施例 4 2 でえられた化合物 2.0 部に 4.0 部の熱湯を加え攪拌溶解した後 9.6 0 部の水を加えて染浴を仕立てた。この染浴に 2.0 部の無水芒硝を添加し、攪拌溶解後綿メリヤス 5.0 部を投入して染色を開始する。攪拌を続けながら 7.0℃迄 1.0 分で昇温し 4.0℃で 2.0 分攪拌後 1.5 部の炭酸ナトリウムを添加し、引続き 4.0℃で 6.0 分間染色

て染浴を仕立てた。この染浴に 2.0 部の無水芒硝と 1.5 部の炭酸ナトリウムを添加し、攪拌溶解後綿メリヤス 5.0 部を投入して染色を開始する。攪拌を続けながら 5.0℃迄 1.0 分で昇温し 5.0℃で 6.0 分間染色した。その後染浴から染布を取り出して流水洗、9.0℃湯洗に続くボイル洗浄によって仕上げた染布は優れた塩素水堅牢度並びに汗日光複合堅牢度を有していた。

比較試験

公知の染料 5 種と本発明の化合物の比較結果を下に示す。染色条件はそれぞれの染料の最適条件を採用した。

既存染料染色条件一覧表

(被染物：綿メリヤス、浴比 20:1、染色濃度：4% owf.)

公知染料 C.I. No.	染色温度	無水芒硝	Na ₂ CO ₃
C.I. REACTIVE BLACK 5	50℃	60 g/l	20 g/l
C.I. REACTIVE BLUE 194	60℃	60 g/l	20 g/l
C.I. REACTIVE BLUE 184	50℃	60 g/l	20 g/l
C.I. REACTIVE BLUE 171	80℃	80 g/l	20 g/l
C.I. REACTIVE BLUE 112	80℃	80 g/l	20 g/l

した。その後染浴から染布を取り出して流水洗、9.0℃湯洗に続くボイル洗浄によって仕上げた染布は優れた塩素水堅牢度並びに汗日光複合堅牢度を有していた。

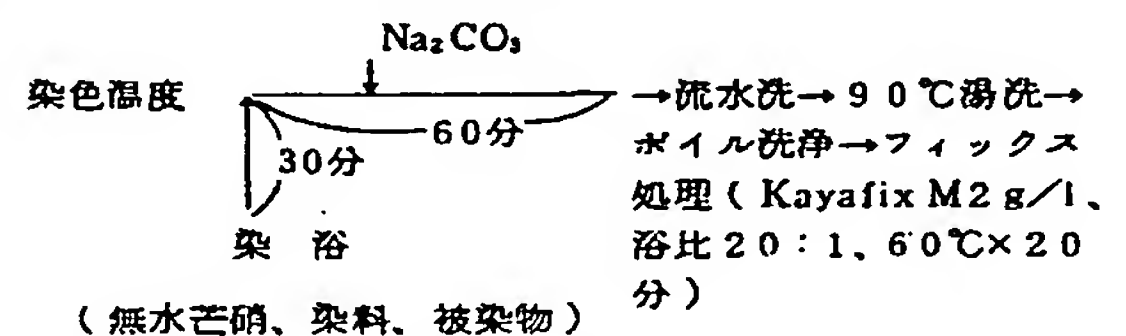
実施例 5 4.

実施例 4 0 でえられた化合物 4.0 部に 8.0 部の熱湯を加え攪拌溶解した後水 9.2 0 部を加えて染浴を仕立てた。この染浴に 4.0 部の無水芒硝と 2.0 部の炭酸ナトリウムを添加し、攪拌溶解後綿メリヤス 5.0 部を投入して染色を開始する。攪拌を続けながら 9.5℃迄 2.0 分で昇温し 9.5℃で 6.0 分間染色した。その後染浴から染布を取り出して流水洗、9.0℃湯洗に続くボイル洗浄によって仕上げた染布は無水芒硝が通常の使用量の半量又、染色温度が高温であるのにも拘わらず極めて高いカラーイーロードを示し、優れた塩素水堅牢度並びに汗日光複合堅牢度を有していた。

実施例 5 5.

実施例 4 3 で得えられた化合物 2.0 部に 4.0 部の熱湯を加え攪拌溶解した後 9.6 0 部の水を加え

染色プログラムは次の通り。



第5表 比較試験結果

供 試 染 布	塩素水堅牢度 (ISO)	汗日光複合堅牢度
本発明の実施例45で得られた染布	4-5	4
本発明の実施例46で得られた染布	4-5	4
本発明の実施例50で得られた染布	4-5	4
本発明の実施例51で得られた染布	4-5	4
本発明の実施例52で得られた染布	4-5	4
本発明の実施例53で得られた染布	4-5	4
本発明の実施例54で得られた染布	4-5	4
本発明の実施例55で得られた染布	4-5	4
公知染料 (C.I. REACTIVE BLACK5) を用いて得られた染布	1-2	1-2
公知染料 (C.I. REACTIVE BLUE194) を用いて得られた染布	4-5	2-3
公知染料 (C.I. REACTIVE BLUE184) を用いて得られた染布	4-5	2-3
公知染料 (C.I. REACTIVE BLUE171) を用いて得られた染布	4-5	2-3
公知染料 (C.I. REACTIVE BLUE112) を用いて得られた染布	2 R	4-5

第6表から明らかなように本発明の化合物は耐塩素水堅牢度及び耐^汗日光複合堅牢度の両方の特性を備えているという点で公知の染料に比べてすぐれている。

発明の効果

塩素水堅牢度及び汗日光複合堅牢度の両方においてすぐれた性質を備えた紺系セルローズ繊維用反応染料が得られた。

特許出願人 日本化薬株式会社